

ぬれの表面張力的解析法について

井町 正樹* 趙 林**

On a Method for Analysis of Wettability by Liquid

Masaki IMACHI and Lin ZHAO

(Received Aug. 28, 1992)

The equation due to a new concept for the spreading of a liquid drop on the solid surface is proposed²⁾ using a interaction between liquid and solid as the driving force instead of the surface tension γ_s of Young's equation. In the present report, it is confirmed that this concept is proper by applying the proposed equation for the analysis of the relation between the components of surface tension of liquid or solid and the wettability or the critical surface tension.

1. 緒 言

固体面上の液滴における表面・界面張力の関係は、一般に(1)式に示す Youngの式によって表わされる。

$$\gamma_s = \gamma_L \cos \theta + \gamma_{SL} \quad (1)$$

ここで、 θ は接触角、 γ_s 、 γ_L は固体あるいは液体の表面張力、 γ_{SL} は固体液体間の界面張力とされている。この関係を図示したのが Fig.1 である。

いま、液滴のぬれを進行させる力(driving force)についてみれば、それは Young¹⁾の述べるごとく”固体の露出面方向の力”で液滴に作用点を持たなければならない。その力は(1)式においては固体の表面張力 γ_s に相当するが、しかし固体の表面張力は本来固体面上に存在する張力であることを考えると、その作用点は固体面になければならない。このようにぬれにおける固体表面張力の作用については明確にすべき点がある。また、界面が固体と液体の二つの面からなることを考慮すれば、界面張力についても同様の検討が必要である。以上を検討した結果はすでに報告して

* 材料化学科 ** 西北紡織工学院

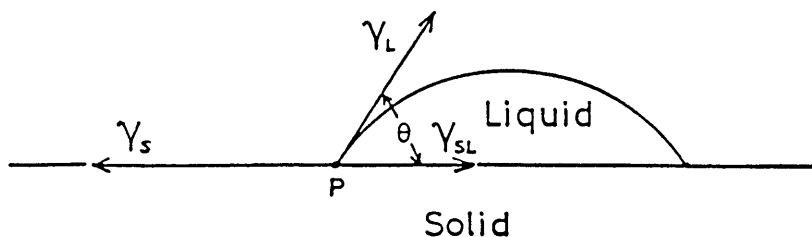


Fig. 1 A sessile drop on plane solid surface

おり²⁾、そこにおいて(1)式は、固体面も含めた系全体の表面・界面張力を包含した関係式であるのに対して、液滴に作用する力のみの平衡関係から(2)式が考えられることを示した。(2)式における driving force は、固液間の相互作用力 Δ と考えている。

$$\Delta = \gamma_L \cos \theta + (\gamma_L - \Delta) \quad (2)$$

これを(1)式と形式の上で対応させるため、 $\Delta = \gamma'_s$ 、 $\gamma_L - \Delta = \gamma'_{sl}$ とおくと、(2)式は(3)式のように表わされる。

$$\gamma'_s = \gamma_L \cos \theta + \gamma'_{sl} \quad (3)$$

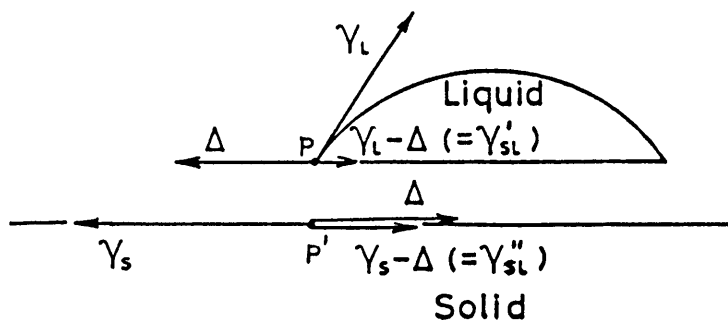
γ'_s は液滴に直接作用してぬれを進行させる力であって、(1)式における γ_s とは意味を異にする。

(2)式を用いればぬれ現象をより容易に解析できると考え、本報告ではその一例として、各種表面張力成分を有する固体と液体の組合わせにおける、ぬれ性及び臨界表面張力と表面張力成分との関係を(2)式を用いて解析し、(1)式をもとに解析した場合³⁾と比較検討した。

2. 液滴のぬれに関する表面張力的解析

あとの説明を容易にするため、(2)式を得るに至った過程²⁾の概略を述べておく。

(1)式が、平衡状態の液滴における表面張力の関係を示すものであるとすれば、各張力の作用点は当然液滴側になければならない。しかし、 γ_s が固体の表面張力ならば上述のごとくその作用点は、固体面上に存在することになって矛盾を生ずる。そこで、新たな見方を取り、 γ_s に代るものとして、固液表面張力間の相互作用 Δ によって

Fig. 2 Interactive force (Δ) and surface tensions acting on a sessile drop and solid surface

ぬれ・拡がりが進行するとした。それを図に示したのが Fig. 2 ある。

ここでは、液滴と固体を分離した状態を仮想し、液滴側については固液間の相互作用 Δ 、液滴の表面張力 γ_L 及び固体との境界に面する液滴の張力 $\gamma_L - \Delta$ の三つの力の作用点が液滴の点Pに存在するとし、固体の表面張力 γ_S や液滴との境界に面する固体の張力 $\gamma_S - \Delta$ 及び相互作用 Δ の作用点は固体面上の点P'に存在するものとしている。

Fig. 2 おいて、点PとP'の間隔を拡大して表示しているが、実際には固液間に相互作用が働く程度に接近している。なお、液滴の周辺部点P付近では液滴の表面張力 γ_L の垂直成分 $\gamma_L \sin \theta$ が点Pを持ち上げて固液の相互接近を抑えるように作用するが、より内側の界面にはこのような作用が及ばないので、内部界面では固体と液体の接触が周辺部よりも緊密になっている可能性が高い。一般に、前進角よりも後退角の方が小さいのは、このように固液間の接触と結合が内部においてより強いと考えれば説明できる。

Fig. 2 において、液滴のみに作用する力の平衡関係を示したのが、前節の(2)式である。

固体面（これが液体面であってもよい）の点P'については(4)式が与えられる。

$$\gamma_S = \Delta + (\gamma_S - \Delta) \quad (4)$$

(4)式と(2)式を辺々相加えれば(1)式となる。

(1)式においては、(2)式に加えて(4)式の固体側の条件が含まれるので、(2)式と(1)式とではその物理的意味が異なっている。

3. 液滴のぬれに及ぼす表面張力成分の影響

同一固体面上に表面張力(γ_L)の異なる液滴をのせて、そのぬれ性($\cos \theta$)を求め γ_L に対して $\cos \theta$ の値を Fig. 3 のようにプロットした場合これを Zismanプロットと呼ぶ。

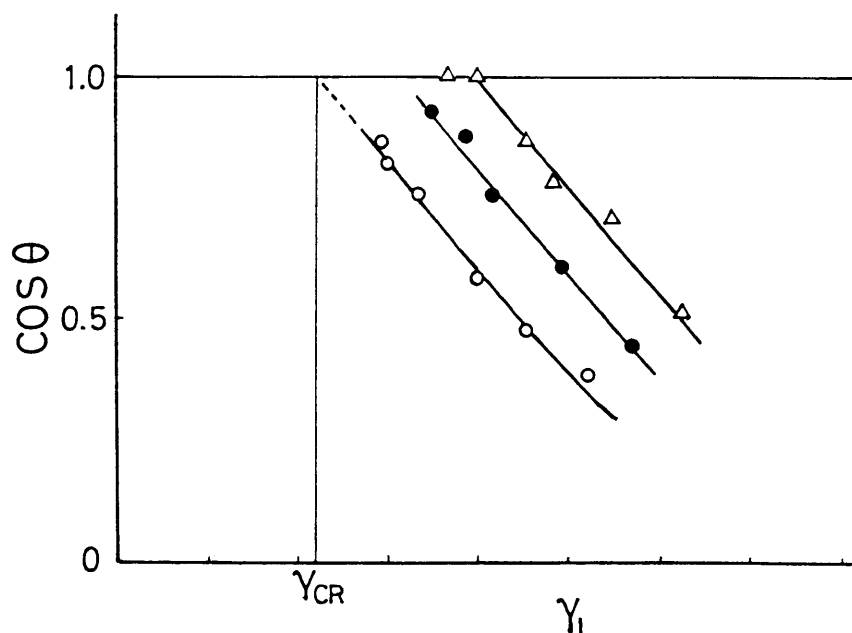


Fig. 3 Schematic representation of Zisman's plot

プロットを結ぶ線の $\cos \theta = 1$ への外挿値はその固体の臨界表面張力といわれ、ここでは γ_{CR} で表わす。以下に述べるような液体のタイプ (○、●、△) によって γ_{CR} の値は異なってくる。

表面張力は分散力、水素結合など、その成因によっていくつかの種類に分けられ、構成する成分の和がその物質の表面張力と考えられている⁴⁾。いま、液滴の表面張力を構成する成分の組合わせが異なるとき、すなわち液体表面張力のタイプによって、Fig. 3 の例示のように表面張力の大きさが同じであっても、そのぬれ性は異なりまた臨界表面張力も異なる。

そこで、固体及び液体の表面張力のタイプとぬれ性または臨界表面張力との関係を (2) 式から解析する。ここでは表面張力成分を a, b, c の3種類とし、固体及び液体について、その表面張力を構成する成分の組合わせより定めたつぎの A, B, C の3つのタイプを対象とする。

$$\text{Aタイプ (SA)} \quad \gamma_{SA} = \gamma_{SA}^a \quad (5)$$

$$\text{固体 Bタイプ (SB)} \quad \gamma_{SB} = \gamma_{SB}^a + \gamma_{SB}^b \quad (6)$$

$$\text{Cタイプ (SC)} \quad \gamma_{SC} = \gamma_{SC}^a + \gamma_{SC}^b + \gamma_{SC}^c \quad (7)$$

$$\text{Aタイプ (LA)} \quad \gamma_{LA} = \gamma_{LA}^a \quad (8)$$

$$\text{液体 Bタイプ (LB)} \quad \gamma_{LB} = \gamma_{LB}^a + \gamma_{LB}^b \quad (9)$$

$$\text{Cタイプ (LC)} \quad \gamma_{LC} = \gamma_{LC}^a + \gamma_{LC}^b + \gamma_{LC}^c \quad (10)$$

なお、a成分は分散力成分に相当し一般の表面張力において最も大きな割合を占めている。

ここで、表面張力間の相互作用 Δ は、同成分間のみを生じるとの仮定のもとに、Fowkes の理論⁴⁾が分散力成分以外にも適用できるとすれば^{3) 5)} 相互作用 Δ は

$$\Delta = \sqrt{\gamma_S^a \gamma_L^a} + \sqrt{\gamma_S^b \gamma_L^b} + \sqrt{\gamma_S^c \gamma_L^c} \quad (11)$$

となる。

いま、(2) 式を変形すれば次式が得られる。

$$\cos \theta = 2\Delta / \gamma_L - 1 \quad (12)$$

これより同一表面張力でのぬれ性 $\cos \theta$ を液滴のタイプで比較しようとするなら、それは Δ の大小によって定まることがわかる。また上述のごとく臨界表面張力 γ_{CR} とは、 $\cos \theta = 1$ における γ_L の値であるが、これは (2) 式より

$$\gamma_{CR} = \Delta \quad (13)$$

となる。このようにぬれ性と同様 γ_{CR} も Δ によってその大小が定まることがわかる。そこで固体面上の液滴について、液滴のタイプによるぬれ性と γ_{CR} の大小変化を Δ を用いて比較検討する。

(1) 固体がAタイプの場合

固体液体間の相互作用はつぎの式で与えられる。

$$\Delta (SA : LA) = \sqrt{\gamma_{SA}^a \gamma_{LA}^a} \quad (14)$$

$$\Delta (SA : LB) = \sqrt{\gamma_{SA}^a \gamma_{LB}^a} + \sqrt{0 \cdot \gamma_{LB}^b} \quad (15)$$

$$\Delta (SA : LC) = \sqrt{\gamma_{SA}^a \gamma_{LC}^a} + \sqrt{0 \cdot \gamma_{LC}^b} + \sqrt{0 \cdot \gamma_{LC}^c} \quad (16)$$

(14)、(15)式中の0はその成分が元から存在しないことを示すものである。この場合、例えば(15)式における γ_{LB}^0 のような0の相手となる成分は相互作用に寄与しない無効成分となる。

ここでは液体の表面張力が互いに等しい場合のぬれを比較するのであるから、 $\gamma_{LA} = \gamma_{LB} = \gamma_{LC}$ とおけば、

$$\gamma_{LA}^0 = \gamma_{LB}^0 + \gamma_{LB}^0 = \gamma_{LC}^0 + \gamma_{LC}^0 + \gamma_{LC}^0 \quad (17)$$

となる。

先ずAタイプ液体に関する(14)式とBタイプ液体の(15)式についてその相互作用 Δ の大きさを比べれば、無効成分を含まないAタイプの方の Δ が大きい。よってつぎの関係が成立する。

$$\Delta(SA : LA) > \Delta(SA : LB) \quad (18)$$

2成分から成るBタイプ液体と3成分から成るCタイプ液体の比較においては、二つの無効成分を有する後者において、無効成分の割合がより大きい可能性が高い。その場合は

$$\Delta(SA : LB) > \Delta(SA : LC) \quad (19)$$

となるであろう。以上の結果をまとめれば

$$\Delta(SA : LA) > \Delta(SA : LB) > \Delta(SA : LC) \quad (20)$$

すなわち、液体のタイプがA, B, Cの順にぬれ性は低くなる。この順序は臨界面張力の大きさにおいても同じである。

(2) 固体がBタイプの場合

固体液体間の相互作用はつぎの式で与えられる。

$$\Delta(SB : LA) = \sqrt{\gamma_{SB}^0 \gamma_{LA}^0} + \sqrt{\gamma_{SB}^0 \cdot 0} \quad (21)$$

$$\Delta(SB : LB) = \sqrt{\gamma_{SB}^0 \gamma_{LB}^0} + \sqrt{\gamma_{SB}^0 \gamma_{LB}^0} \quad (22)$$

$$\Delta(SB : LC) = \sqrt{\gamma_{SB}^0 \gamma_{LC}^0} + \sqrt{\gamma_{SB}^0 \gamma_{LC}^0} + \sqrt{0 \cdot \gamma_{LC}^0} \quad (23)$$

これらうちでは、無効成分を有しないBタイプ液体すなわち $\Delta(SB : LB)$ が最も大である。Aタイプ液体とCタイプ液体の比較においては、いずれもが無効成分 γ_{SB}^0 あるいは γ_{LC}^0 を有しており、その大小を一般論として確定することは困難である。よって

$$\Delta(SB : LB) > \Delta(SB : LC) \gtrless \Delta(SB : LA) \quad (24)$$

したがって液体のタイプがB, C, AまたはB, A, Cの順でぬれ性と臨界面張力は低くなる。

(3) 固体がCタイプの場合

固体液体間の相互作用はつぎの式で与えられる。

$$\Delta(SC : LA) = \sqrt{\gamma_{SC}^0 \gamma_{LA}^0} + \sqrt{\gamma_{SC}^0 \cdot 0} + \sqrt{\gamma_{SC}^0 \cdot 0} \quad (25)$$

$$\Delta(SC : LB) = \sqrt{\gamma_{SC}^0 \gamma_{LB}^0} + \sqrt{\gamma_{SC}^0 \gamma_{LB}^0} + \sqrt{\gamma_{SC}^0 \cdot 0} \quad (26)$$

$$\Delta(SC : LC) = \sqrt{\gamma_{SC}^0 \gamma_{LC}^0} + \sqrt{\gamma_{SC}^0 \gamma_{LC}^0} + \sqrt{\gamma_{SC}^0 \cdot \gamma_{LC}^0} \quad (27)$$

上の3式において、無効成分の存在しない $\Delta(SC : LC)$ が最も大であり、つぎに $\Delta(SC : LB)$ 、そして2成分がぬれに寄与しないAタイプ液体の相互作用 $\Delta(SC : LA)$ が最低と考え

られるので次式が成立する。

$$\Delta(SC:LC) > \Delta(SC:LB) > \Delta(SC:LA) \quad (28)$$

すなわち、Cタイプ固体面上では、液体のタイプがC, B, Aの順にぬれ性と臨界表面張力が低下してゆく。

以上のごとく(2)式をもとにして固体・液体間の相互作用の大小関係が明らかにされたが、(1)式をもとにした解析も可能な筈である。なぜならば、先に述べたように(1)式は、(2)式と(4)式を結合したものであって、(2)式を包含しているからである。

(1)式をもとにした解析については過去に報告³⁾があり、そこでは液体のタイプによって γ_{CR} の大小関係がどう変わるかを界面張力 γ_{SL} の大小で比較検討している。なお、界面張力は(11)式の Δ を用いると次式で示される。

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\Delta \quad (29)$$

以下の解析過程については説明を省略するが、(29)式を用いた γ_{SL} の比較に対して、本報告での Δ のみの比較による方がより簡明であることは明らかであろう。(1)式からの解析は、当然ながら概念的にもまたその過程も本報告の場合と異なるわけであるが、臨界表面張力の大小に関する結果は上に得た結果と一致している。

4. 結 言

一般に液滴のぬれを進行させる力(driving force)は Young の式における γ_S とされているが、 γ_S の代りに 固体液体間の相互作用を driving force とみることによって、新たな平衡関係式が得られており、この式をもとして固体及び液体の表面張力成分の組合わせとぬれ性及び臨界表面張力との大小関係を容易に求めることができた。その結果と Youngの式をもとして解析した結果との一致をみた。このことから、液滴の表面張力的平衡関係に関する本研究の考え方は妥当であるといえる。

文 献

- 1) T. Young: Phil. Trans. Roy. Soc. (London), 95, 65(1805)
- 2) 井町正樹: 福井大学工学部材研報告、26, 81(1988)
- 3) 北崎他: 日本接着協会誌、8, 131(1972)
- 4) F. M. Fowkes: CONTACT ANGLE wettability and adhesion, R. F. Gould Ed. Am. Chem. Soc., 99(1964)
- 5) D. K. Owens: J. Appl. Polym. Sci., 13, 174(1969)